第31卷 第3期
2017年3月

材料研究学报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 31 No. 3
Mar. 2017

聚酯表面类金刚石薄膜的制备及疏水性能

孙丽丽[1,2] 郭 鹏[1] 李晓伟[1] 柯培玲[1] 汪爱英[1]

1 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室
浙江省海洋材料与防护技术重点实验室 宁波 315201
2 中国科学院大学 北京 100049

摘 要 采用线性离子束技术在PET基材表面制备类金刚石薄膜，分析薄膜结构、性能随离子束电流的演变规律并研究了薄膜润湿特性与表面形貌、结构、表面能的作用关系。结果表明：沉积在PET表面的类金刚石薄膜具有典型的非晶碳膜结构特征，随着离子束电流的增大sp^2/sp^3比值由0.774增加到1.622，薄膜表面的石墨化程度提高；改性后的PET材料接触角从63.51°增大到103.7°。进一步分析发现，疏水性能的提高归因于材料表面能的降低，表面石墨化程度的提高和微-纳结构的形成是表面能降低的根本原因。此外，疏水的PET材料在500~760 nm可见光范围内具有一定的增透效果，透过率达到88.5%以上。用线性离子束沉积碳膜及刻蚀技术能得到合适的微观形貌和表面化学结构，可在保持基体材料透明性的同时提高PET柔性聚合物材料的疏水性能。

关键词 有机高分子材料，疏水性，类金刚石，表面形貌，表面能

中图分类号 O484 **文章编号** 1005-3093(2017)03-0187-08

Preparation and Hydrophobic Properties of Diamond-like Carbon Films on PET Substrates

SUN Lili[1,2], GUO Peng[1], LI Xiaowei[1], KE Peiling[1], WANG Aiying[1]

1 Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies of Zhejiang Province, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

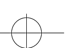
Correspondent: WANG Aiying, Tel: (0574)86685170, E-mail: aywang@nimte.ac.cn

Supported by International Science & Technology Cooperation Program of China (No. 2014DFG52430)

Manuscript received 2016-06-11, in revised form 2016-09-27

ABSTRACT In order to achieve hydrophobic properties and good wear resistance of PET materials, diamond-like carbon films were deposited on PET substrates by linear ion beam (LIS) technology with varying ion beam current. The microstructure, morphology and wettability were analyzed, and the relationship between wetting behavior and surface morphology, microstructure, surface energy was investigated. The results show that the deposited diamond-like carbon film is typical amorphous carbon, its sp^2/sp^3 increased from 0.774 to 1.622 with increase of LIS current, which indicated the increased graphitization. Meanwhile, the water contact angle of PET increased from 63.51° to 103.7°. Further analysis found that the hydrophobicity can be attributed to the enhanced graphitization and formation of nano-micro structure, which could result in a decrease of surface energy. In addition, the transmissivity in visible light range of PET could reach to over 88.5%, which showed an enhanced effect within the range of 500~760 nm. Therefore, controlling proper surface morphology and low surface energy by plasma modification technol-

资助项目 国家国际科技合作专项(2014DFG52430)
收稿日期 2016-06-11 **定稿日期** 2016-09-27
作者简介 孙丽丽，女，1984年生，工程师，博士生
通讯作者 汪爱英，研究员，aywang@nimte.ac.cn，研究方向为表面强化技术
DOI 10.11901/1005.3093.2016.323



ogy can effectively improve the hydrophobic properties of flexible polymer materials, while the transparency of PET material was maintained.

KEY WORDS organic polymer materials, hydrophobicity, diamond-like carbon, surface morphology, surface energy

聚酯(PET)材料具有延展性好、质轻比小、强度高、耐疲劳等优点，在电子信息、纺织工业、生物医药等领域得到了广泛的应用[1,2]。但是PET的端烃基使其易吸湿和不耐磨[3]，在诸多领域的应用受到了限制。尤其是随着具有良好透光性的聚合物材料器件在航空航天、海洋、电子信息显示、生物医疗等的广泛应用，对PET材料表面疏水性能调控的需求愈加强烈，例如生物防污、微电子系统器件和微量注射器针头内壁防粘着等[4-6]。

用物理或化学表面改性方法对PET材料进行表面功能调控，是有效的途径。但是，化学方法过程繁琐，且容易对环境造成污染；而物理方法中的等离子体表面改性，是一种工艺简单、操作方便的绿色环保技术。表面低温等离子体处理可实现材料的功能性调控，且不影响基体材料的本征性能[7]。目前，聚合物材料疏水性能的研究多集中在有机硅、有机氟等，这类材料不仅成本昂贵且多数改性技术还损伤聚合物的机械性能[8,9]。类金刚石薄膜(Diamond-like carbon, DLC)具有高硬度、低摩擦系数等良好机械性能及高耐磨耐蚀性、宽透光范围、优异生物兼容性等优点[10]，且可用多种环境友好的PVD低温沉积技术制备。因此，把DLC改性材料应用于PET表面不仅可极大程度地提高PET材料表面的耐磨性、生物相容性等特性，还能拓展PET材料的功能应用领域。

目前，关于聚合物表面沉积DLC薄膜的研究工作较多。Rahmawan等[11]在PDMS基体上用模板法和射频PACVD技术制备了有矩阵微柱的3维DLC疏水表面，当微柱占空比小于4时静态接触角达到160°；Shin等[12]用射频PECVD方法对PET纤维表面进行O_2等离子体处理形成纳米发丝结构，然后沉积SiO_x－C:H薄膜。这种较高的宽高比纳米发丝结构使PET纤维材料有了超疏水特殊表面，甚至在液体和油浸润后表面仍保持较好的疏水状态。Pandiyaraj等[13]用射频技术改变沉积负偏压在PET表面制备了DLC，DLC涂覆后的PET表面均表现出亲水特性(接触角为62.35°~71.17°)。以上结果表明，在聚合物表面制备疏水DLC还具有一定的挑战性。

本文采用线性离子束(Linear ion source, LIS)技术，用Ar等离子体刻蚀与类金刚石薄膜共沉积在PET块体表面制备不同结构的DLC薄膜，研究薄膜疏水性与薄膜表面形貌、化学结构之间的关系。

1 实验方法

1.1 薄膜的制备

采用具有高离化率、无热丝低温、且独立控制离子能量和大面积均匀优点的LIS技术，进行PET材料表面等离子体刻蚀与DLC薄膜的共沉积。刻蚀气体为高纯Ar气，碳源气体为高纯CH_4气体。沉积薄膜前，对基片依次进行酒精、丙酮超声清洗，干燥后置于真空腔室。当真空气压达到3.0×10^{-3} Pa时开始沉积。沉积薄膜时，先向腔室内通入Ar气，用离子束对基体刻蚀10 min以除去表面的氧化层及其他污染物；然后通入CH_4/Ar混合气体，使DLC薄膜沉积与Ar离子刻蚀同时进行。通过改变离子束电流研究DLC薄膜对PET的性能影响，沉积时间为10 min。具体的沉积工艺时间，列于表1。

1.2 薄膜的结构及性能表征

用Raman光谱仪(Ar+激光波长为532 nm)表征

表1 DLC薄膜沉积参数表

Table 1 Parameters of the deposited DLC films

Samples	Deposition process				
	LIS current /A	Ar etching time/min	Bias /V	Flow rate of CH_4 /(mL·min^{-1})	Flow rate of Ar /(mL·min^{-1})
1#	–	–	–	–	–
2#	0.1	10	-100	6	30
3#	0.15	10	-100	6	30
4#	0.2	10	-100	6	30

薄膜碳原子键态结构，使用0.5 mW的激光能量来实现样品的无损检测。用X射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250, Thermo)表征薄膜的化学成分和元素结合状态，采用Al *Kα*激发源，1486.8 eV，结合能精度全谱1 eV,窄谱0.1 eV。用S-4800场发射扫描电镜(FESEM)表征薄膜表面微观形貌。用Alpha-step IQ表面轮廓仪测量薄膜厚度及表面粗糙度，测试长度分别为500 μm和1500 μm,每个样品测试3次。用紫外/可见/近红外分光光度计(Lambda 950)测试薄膜在可见光区的透过率,波长范围选择为250~850 nm。用OCA20接触角测量仪测试薄膜的接触角，每个样品均测试5次；同时用Owens二液法[14]，选择去离子水和丙三醇作为测试液体计算薄膜的表面能，计算公式为

$$1+\cos\theta = 2\sqrt{\gamma_s^d}\left(\frac{\sqrt{\gamma_l^d}}{\gamma_l}\right)+2\sqrt{\gamma_s^p}\left(\frac{\sqrt{\gamma_l^p}}{\gamma_l}\right)$$

其中θ表示对应于不同液体在该固体表面的接触角大小，γ_l^d和γ_l^p分别表示液体的表面能色散分量和极性分量，mJ/m^2；γ_l表示液体的表面能，为色散分量和极性分量之和，mJ/m^2；γ_s^d和γ_s^p分别表示固体的表面能色散分量和极性分量，mJ/m^2。测试薄膜与去离子水和丙三醇的接触角，然后计算薄膜的表面能。去离子水的表面能极性分量γ_l^p和色散分量γ_l^d分别为51.0 mJ/m^{2}和21.8 mJ/m^2，丙三醇的表面能极性分量γ_l^p和色散分量γ_l^d分别为30.0 mJ/m^{2}和34.0 mJ/m^2。

2 结果和讨论

2.1 薄膜的接触角

图1给出了不同沉积参数下薄膜接触角的变化趋势。从图1可以看出，与PET基体(1#样品)的接触角为78.92°相比，2#样品接触角减小至63.51°。但是随着离子束电流的增加样品接触角逐渐增大，最大接触角为103.7°。通常将与水的接触角大于90°的表面称为疏水表面，而与水的接触角小于90°的表面则称为亲水表面[15]。由此可见，经DLC沉积结合Ar离子刻蚀改性后PET材料表面发生了从亲水向疏水的转变。

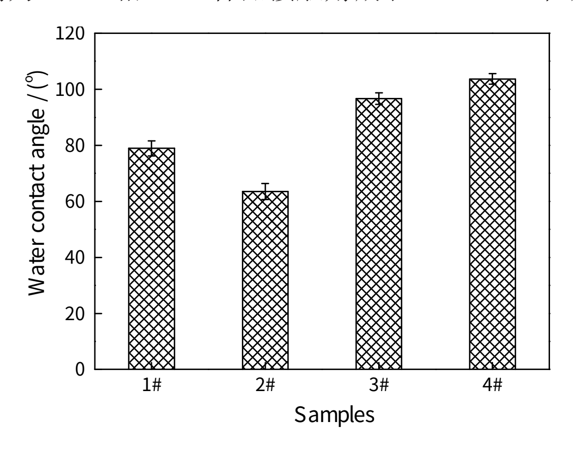


图1 样品接触角的变化

Fig.1 Water contact angle of different samples

2.2 薄膜的表面能

固体表面的亲/疏水程度与固液界面相互作用的自由能大小密切相关，固体表面的自由能越大就越亲水，反之亦然[16]。通过Owens二液法计算可得到各样品的表面能及表面能分量，如图2所示。从图2可见，样品表面能呈先增大后减小的变化趋势，其中4#样品具有最低的表面能色散分量和极性分量，分别为14.76 mJ/m^{2}和2.62 mJ/m^2。对比图1和图2可见，表面能与接触角的变化趋势成反比，这符合固体表面水润湿行为的作用规律，即表面能越低接触角越大，表面能越高接触角越小[17]。

2.3 DLC薄膜的Raman结构

在测试环境恒定的条件下，固体表面化学结构和微观几何结构是固体表面接触角的主要影响因素[18-19]。拉曼光谱是表征碳结构的一种无损检测方法，可以定性地表征非晶碳膜中的sp^3、sp^{2}碳杂化键含量。DLC薄膜的Raman光谱可分为两个峰，分别位于1580 cm^{-1}的G(Graphite)峰和1360 cm^{-1}的D(Disorder)峰，其中G峰对应于膜内的层片sp^{2}团簇结构，源于石墨结构中的C-C键的伸缩振动；D峰对应于无序的细小石墨结构，源于六元碳环“呼吸”振动。根据G峰位置、D峰位置、G峰半高宽、和D峰/G峰的积分强度比I_D/I_G，可判定DLC薄膜的碳键态结构特征。对于含氢的DLC薄膜，G峰峰位与sp^{2}团簇的尺寸有关，D峰和G峰的积分强度比I_D/I_G反映着sp^2/sp^{3}的变化[20,21]。

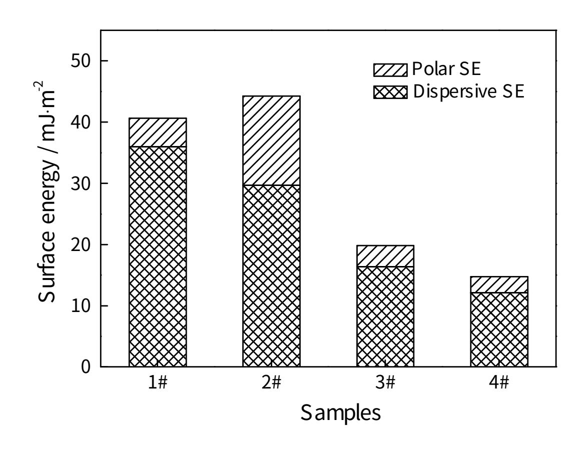
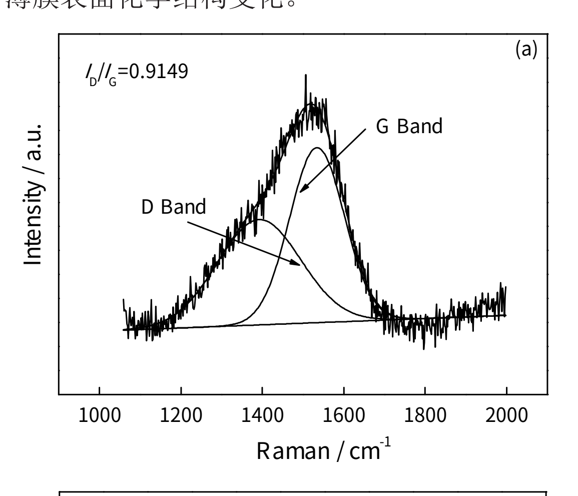
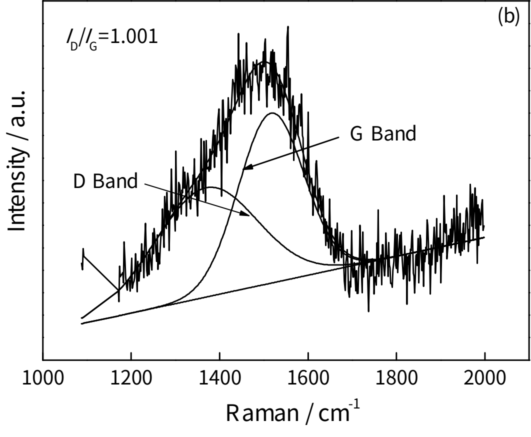


图2 样品的表面能及表面能各分量的变化

Fig.2 Polar and dispersive component of surface energies of different samples

图3给出了不同沉积条件下样品的Raman谱图。可见改性后的PET样品2#,3#和4#,在1100到1800 cm^{-1}之间均呈现宽化谱峰,表示各样品均为典型的非晶碳膜结构。通过拟合分峰发现,3个样品的I_D/I_G值均在0.98±0.066左右,G峰的位置保持在(1529.9±11.01) cm^{-1}。这些结果表明,离子束电流从0.1 A增加到0.2 A时DLC薄膜的sp^2/sp^3碳键结构没有发生明显改变。因为DLC薄膜和Ar刻蚀共同作用导致DLC薄膜较薄,Raman谱峰弱,难以深入分析薄膜表面化学结构变化。





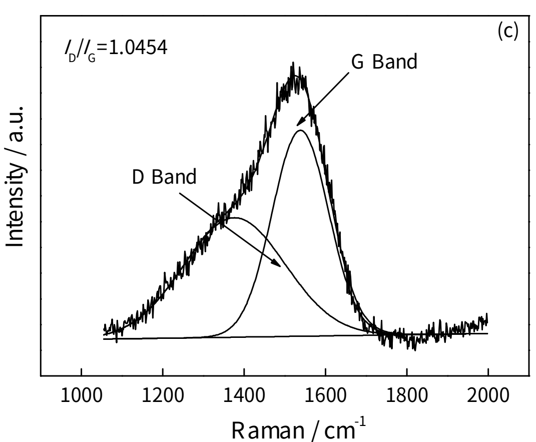


图3 PET沉积碳膜后的拉曼光谱图

Fig.3 Raman spectra of PET after DLC film deposited (a) 2# sample, (b) 3# sample, (c) 4# sample

2.4 DLC薄膜的XPS结构

对改性后的PET样品进行XPS测试表征分析,图4给出了基体及不同沉积条件下样品的成分变化、XPS C 1s结合能谱及其拟合分解图。由图4a可知,经过碳膜沉积的PET中碳元素明显增加,氧元素明显减少,表明PET表面成功沉积了碳膜。进一步对C 1s峰进行细致分析,如图4b所示。PET的C 1s XPS可分解出3个峰,分别对应于PET结构中的C-C键(284.6 eV)、C-O键(286.2 eV)和羧基O-C=O键(288.6 eV),表明所用基材未经过任何处理。但是经DLC薄膜沉积后表面结构发生了明显的变化(图4c~e)。图4c、4d和4e分别给出了2#、3#和4#样品的C 1s谱图。3个样品的C 1s谱图均可以分解为4个拟合峰,分别在284, 285, 286和288 eV附近,分别对应sp^2杂化碳,sp^3杂化碳、C-O和C=O的峰。其中sp^2碳键和sp^3碳键的比值,可由sp^2峰面积与sp^3峰面积比得出。

从图4f可以看出,随着离子束电流的增加薄膜表面的sp^2/sp^3值逐渐增加。其原因是,离子束电流的增加增大了碳入射离子能量,使薄膜发生了石墨化。其中离子束电流0.1 A增加至0.15 A时sp^2/sp^3值发生了显著增加(0.774增加到1.43),离子束电流从0.15 A增加到0.2 A时sp^2/sp^3值缓慢增加(1.43增加到1.622),与相应的接触角变化一致,因为碳膜材料的疏水性能与薄膜表面sp^2/sp^3比值有关[22]。相关研究[23]表明,与富sp^3表面相比富sp^2表面有更大的接触角,因为本征石墨因表面悬挂键少,具有更低的表面自由能,从而具有更好的疏水性。也就是说,提高材料表面sp^2键态含量可降低材料表面能。因此,sp^2/sp^3的变化与接触角的变化趋势一致。同时,sp^2/sp^3的增加也使材料的表面能降低。以上分析结果与图1、图2的结果一致。

2.5 薄膜的表面特性

固体表面的润湿性,由固体的表面化学组分和表面微观几何结构共同决定的。用表面轮廓仪测试样品的表面粗糙度变化,结果如图5所示。可以看出,1#—4#样品的表面粗糙度Ra分别为6.15 nm、4.15 nm、5.43 nm和7.56 nm,呈现先减小后增大的趋势,与接触角的变化一致。该结果说明,在一定程度上DLC改性薄膜的表面粗糙度对疏水效果有促进作用。

PET基体及沉积DLC薄膜后的SEM表面形貌,如图6所示。从图6可以看出,PET基体材料表面相对较为光滑,2#样品表面形貌发生明显改变,形成了类似隆起山脊(宽度120~180 nm)和山沟(宽

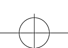
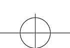


图4 不同样品的元素含量、C 1s结合能谱及sp^2/sp^3变化

Fig.4 Composition, fitted C 1s peaks and sp^2/sp^3 ratio for different samples (a) composition, (b) 1# sample, (c) 2# sample, (d) 3# sample, (e) 4#sample, (f) sp^2/sp^3

度100~200 nm)状的表面形貌。这主要归因于离子束电流较小,在Ar刻蚀和DLC共沉积的过程中刻蚀作用占主导。随着离子束电流的继续增加DLC薄膜的沉积效果增强,3#样品表面形貌变化尺度趋于更加平滑,表面形成类似于蠕虫状的微结构。进一步增加离子束电流使4#样品表面的蠕虫状结构趋于增多,并出现了稀疏的孔洞,总体形貌与3#样品相差不大。这表明,当PET样品表面形貌在更微观的尺度范围内调控时可得到较好的疏水性能。

Cassie等[24]认为,当疏水材料表面的粗糙度达到一定程度时液体并不能完全进入表面微纳结构间的凹槽,在其中截留一部分空气形成了"固-液-气"之间的一种复合式接触,即Cassie疏水接触状态。根据这一理论,3#和4#样品在表面形成的微-纳结构,在固液接触时可以捕获大量的空气。因为水滴无法穿过空气的间隙,从而降低了水滴与材料表面的接触面积,增大了接触角。而2#样品的表面山脊状结构相互联接,粗糙结构之间空隙大,无法捕捉大量空气,水滴易于穿过空气间隙,增加



水滴与材料表面的接触面积，从而使接触角明显降低[25]。

对PET沉积DLC薄膜后的厚度变化进行测试。结果如图7所示。经过DLC沉积和Ar离子刻蚀后PET材料处理表面高度均低于基体高度，因为在处理过程中Ar气流量高于CH_4气体流量，处理过程以刻蚀为主。但是，随着离子束电流的增加样品与基体间的高度差逐渐降低。因为随着离子束电流的增加DLC薄膜的沉积效率增强，Ar离子由对PET基体的刻蚀转变为对PET基体和硬质DLC薄膜的刻蚀，导致刻蚀速率的降低。这些结果与图6中样品形貌的演变过程一致。

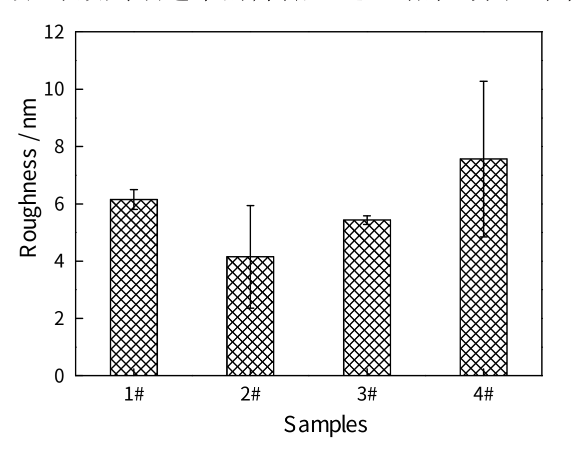


图5 不同样品的表面粗糙度变化

Fig.5 Roughness of difference samples

2.6 疏水PET可见光透过率

为了考察沉积DLC薄膜疏水后PET可见光透过率变化情况，对3#和4#样品在可见光范围内的透射率进行了表征。根据图8给出的透过率结果，与基体PET对比，经DLC改性后的疏水PET表面的透过率不仅没有降低，且在500~760 nm波长范围内还具有一定的增透效果，透过率达到88.5%以上。同时，与3#样品比较，4#样品的透过率略有降低。其原因，这一方面是4#样品相对含有较少的sp^3键态结

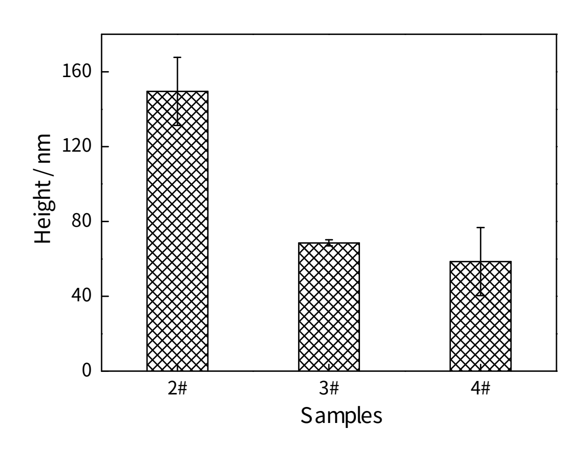


图7 不同DLC处理样品与PET基体之间的高度差

Fig.7 Height between different samples with DLC deposited and PET substrate

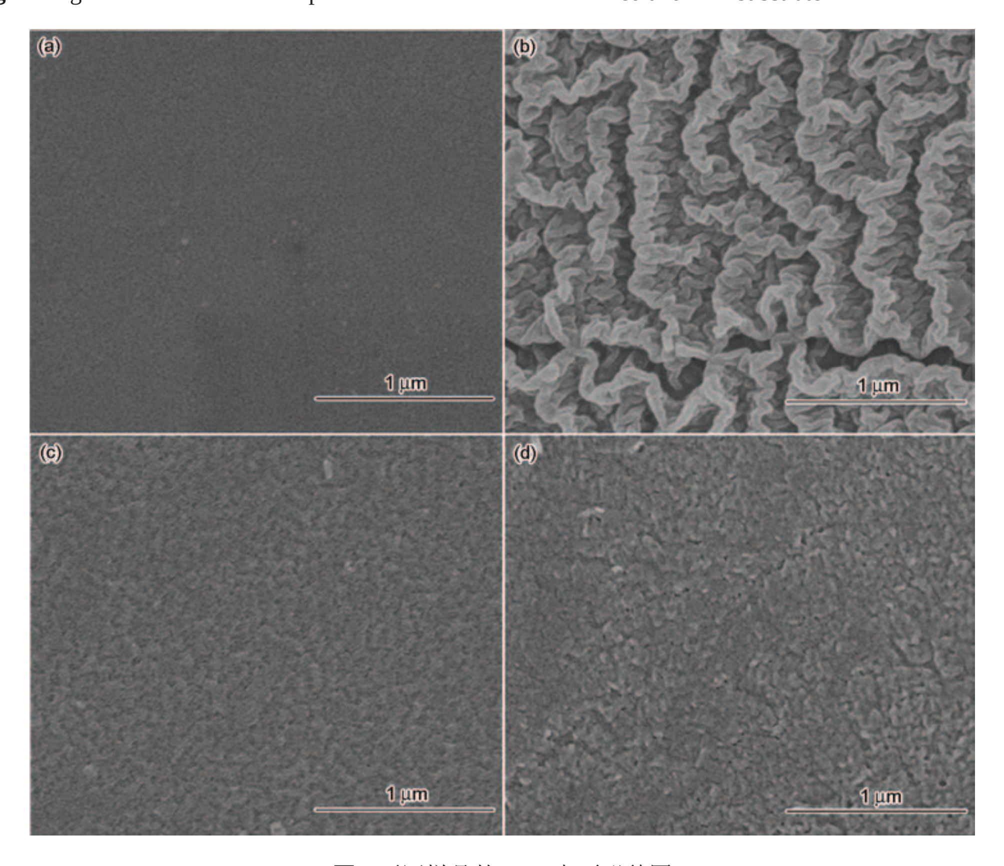


图6 不同样品的SEM表面形貌图

Fig.6 SEM morphologies of different samples, (a) 1# sample, (b) 2# sample, (c) 3# sample, (d) 4# sample

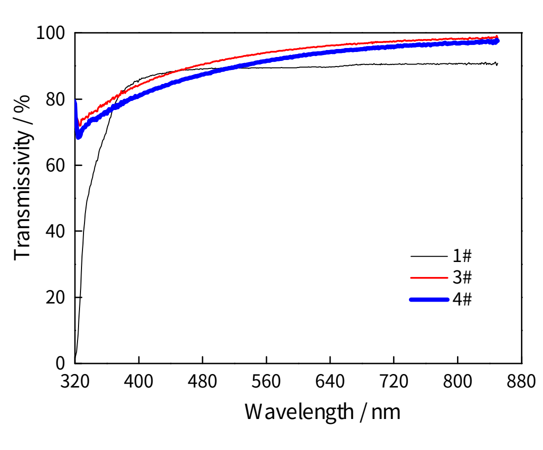


图8 可见光范围内疏水样品3#和4#的透过率

Fig.8 Transmissivity of hydrophobic samples 3# and 4# in the scope of visible light

构，另一方面是DLC薄膜沉积的厚度较3#样品有所增加，导致了光的吸收多一些。

3 结论

(1) 用线性离子束沉积DLC薄膜复合Ar离子刻蚀方法可在PET基材上得到典型非晶碳结构的DLC薄膜，随离子束电流的增大，sp^2/sp^3从0.774提高到1.622。

(2) 随着离子束电流的增加PET材料接触角从63.51°增大到103.7°，沉积DLC薄膜后PET由亲水表面改性变为疏水表面。

(3) 用等离子体改性技术制备的疏水PET样品未改变基体材料的透明性能，尤其在可见光500~760 nm范围内具有一定的增透作用，透过率高于88.5%。

参 考 文 献

[1] Dong C L, Bai X Q, Yan X P, et al. Research status and advances on tribological study of materials under ocean environment [J]. Tribology, 2013, 33: 311
(董从林, 白秀琴, 严新平等. 海洋环境下的材料摩擦学研究进展与展望 [J]. 摩擦学学报, 2013, 33: 311)

[2] Niu M, Xue B X, Li J Y, et al. Preparation and properties of CMSs-An/PET flame retardant composites [J]. Chin. J. Mater. Res., 2015, 29(2): 143
(牛 梅, 薛宝霞, 李静亚等. CMSs-An/PET复合阻燃材料的制备和性能 [J]. 材料研究学报, 2015, 29(2): 143)

[3] Wang T T, Wang X C, Zhao G D. Research progress in PET surface modification [J]. China Synthetic Fiber Ind., 2011, 34(4): 48
(王甜甜, 王晓春, 赵国樑. PET表面改性研究进展 [J]. 合成纤维工业, 2011, 34(4): 48)

[4] Gao S H, Zhou K S, Wen L S. Polymer surface amphiphobic modification by low temperature plasma [J]. Ploym. Mater. Sci. Eng., 2010, 26(1): 166
(高松华, 周克省, 闻立时. 聚合物低温等离子体表面双疏改性的研究现状 [J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(1): 166)

[5] Woodward I, Schofield W C E, Roucoules V, et al. Super-hydrophobic surfaces produced by plasma fluorination of polybutadiene films [J]. Langmuir, 2003, 19: 3432

[6] Guenther M, Sahre K, Suchaneck G, et al. Influence of ion-beam induced chemical and structural modification in polymers on moisture uptake [J]. Surf. Coat. Technol., 2001, 142-144: 482

[7] Cui F Z, Zheng C L. New progress of plasma surface engineering [J]. China Surf. Eng., 2003, 16(4): 7
(崔福斋, 郑传林. 等离子体表面工程新进展 [J]. 中国表面工程, 2003, 16(4): 7)

[8] Zhou H, Wang H X, Niu H T, et al. Fluoroalkyl silane modified silicone rubber/nanoparticle composite: a super durable, robust superhydrophobic fabric coating [J]. Adv. Mater., 2012, 24: 2409

[9] Bae G Y, Jeong Y G, Min B G. Superhydrophobic PET fabrics achieved by silica nanoparticles and water-repellent agent [J]. Fiber. Polym., 2010, 11: 976

[10] Zhou K, Ke P L, Wang A Y, et al. Electrochemical properties of nitrogen-doped DLC films deposited by PECVD technique [J]. Chin. J. Mater. Res., 2014, 28(3): 161
(周 凯, 柯培玲, 汪爱英等. PECVD制备掺氮类金刚石薄膜的电化学特性 [J]. 材料研究学报, 2014, 28(3): 161)

[11] Rahmawan Y, Jang K J, Moon M W, et al. Anti-biofouling coating by wrinkled, dual-roughness structures of diamond-like carbon (DLC) [J]. BioChip J., 2009, 3: 143

[12] Shin B S, Lee K R, Moon M W, et al. Extreme water repellency of nanostructured low-surface-energy non-woven fabrics [J]. Soft Matter, 2012, 8: 1817

[13] Pandiyaraj K N, Selvarajan V, Heeg J, et al. Influence of bias voltage on diamond like carbon (DLC) film deposited on polyethylene terephthalate (PET) film surfaces using PECVD and its blood compatibility [J]. Diam. Relat. Mater., 2010, 19: 1085

[14] Owens K, Wendt R C. Estimation of the surface free energy of polymers [J]. J. Appl. Polym. Sci., 1969, 13: 1741

[15] Bhushan B, Jung Y C. Micro-and nanoscale characterization of hydrophobic and hydrophilic leaf surfaces [J]. Nanotechnology, 2006, 17: 2758

[16] Xu J H, Li M, Zhao Y, et al. Advance of wetting behavior research on the superhydrophobic surface with micro-and nano-strucutures [J]. Prog. Chem., 2006, 18: 1425
(徐建海, 李 梅, 赵 燕等. 具有微纳米结构超疏水表面润湿性的研究 [J]. 化学进展, 2006, 18: 1425)

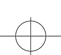
[17] Roy R K, Choi H W, Park S J, et al. Surface energy of the plasma treated Si incorporated diamond-like carbon films [J]. Diam. Relat. Mater., 2007, 16: 1732

[18] Li X B, Liu Y. Wetting mechanisms and models on solid surfaces [J]. Funct. Mater., 2007, 38(S1): 3919
(李小兵, 刘 莹. 固体表面润湿性机理及模型 [J]. 功能材料, 2007, 38(S1): 3919)

[19] Jiang L W, Wang R, Yang B X, et al. Binary cooperative complementary nanoscale interfacial materials [J]. Pure Appl. Chem., 2000, 72: 73

[20] Casiraghi C, Ferrari A C, Robertson J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons [J]. Phys. Rev., 2005, 72B: 085401

[21] Dai W, Wu G S, Sun L L, et al. Effect of substrate bias on micro-



structure and properties of diamond-like carbon films by linear ion beam system [J]. Chin. J. Mater. Res., 2009, 23(6): 598
(代 伟, 吴国松, 孙丽丽等. 衬底负偏压对线性离子束DLC膜微结构和物性的影响 [J]. 材料研究学报, 2009, 23(6): 598)

[22] Ostrovskaya L Y. Studies of diamond and diamond-like film surfaces using XAES, AFM and wetting [J]. Vacuum, 2002, 68: 219

[23] Asl A M, Kameli P, Ranjbar M, et al. Correlations between microstructure and hydrophobicity properties of pulsed laser deposited diamond-like carbon films [J]. Superlattice. Microst., 2015, 81: 64

[24] Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces [J]. Trans. Faraday Soc., 1944, 40: 546

[25] Feng L B, Zhang H X, Wang Z L, et al. Superhydrophobic aluminum alloy surface: fabrication, structure and corrosion resistance [J]. Colloids Surf.: Physicochem. Eng. Asp., 2014, 441A: 31

（责任编辑:吴 岩）

